

435.461

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL
CORPORATION

una corporación organizada y existente
bajo las leyes del Estado de Virginia,
domiciliada en 99 Park Avenue, New York,
U.S.A., relativa a:

*PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZA
DOR*

=====

Inventor: Orville Deacy Frampton

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
451.259 de fecha 14 marzo 1974.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl.: B015 2/06, 37/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

El uso de gel de sílice como soporte de catalisadores es bien conocido. El gel de sílice es un sistema coloidal de carácter sólido compuesto por partículas coloidales de un ácido silícico polimerizado por condensación en un estado hidratado que forma una estructura coherente. Se trata de un conjunto de pequeñas partículas impermeables, densas y toscamente esféricas (de un diámetro de unos 100 Å) en forma de compactado aleatorio más bien abierto o suelto. Se considera que las partículas son esféricas dado que los gales no son cristalinos. Se cree que las esferas están unidas entre sí por puentes o nervios del mismo material. El sistema poroso del interior del agregado está formado por los espacios abiertos entre las partículas elementales y la textura porosa, caracterizada por el área superficial específica, el volumen de los poros y el diámetro de los poros, depende del tamaño y de la compactación de las partículas elementales. En general existen dos formas de gel de sílice, a saber el xerogel y el aerogel. - - - - -

Un aerogel es un gel en que la fase líquida de una disolución de ácido silícico gelificada ha sido substituida por una fase gaseosa de tal forma que se evite la contracción que tendría lugar si el gel se hubiera secado di-

- rectamente a partir de un líquido. Por ejemplo, Kistler preparó aerogeles de sílice substituyendo la mayor parte del agua del gel por alcohol, calentando el gel en un autoclave por encima de la temperatura crítica del alcohol, de modo
5. que no existieran meniscos entre las fases líquida y gaseosa, y eliminando los vapores. De esta forma, se eliminaba la fase líquida sin someter la estructura del gel a las fuerzas de compresión debidas a la tensión superficial de la interfase líquido-gas. - - - - -
10. Los aerogeles se preparan por eliminación del agua mediante evaporación a partir de una disolución acuosa y gelificada de ácido silícico. La evaporación de la fase líquida forma meniscos en los poros de la superficie del gel de modo que la tensión superficial del líquido ejerce
15. una fuerte compresión sobre la masa del gel. El grado al que puede densificarse el gel depende del equilibrio entre la compresión debida a la tensión superficial y la resistencia a la compresión debida a la estructura del gel. La compresión aumentará al disminuir los diámetros de los poros;
20. la resistencia a la compresión depende de la resistencia del gel que aumenta al aumentar la densidad de compactación y las estructuras más fuertemente coalescidas. Así, los gels de alta superficie específica, constituidos por unidades finales de sílice extremadamente pequeñas y formadas a
25. baja concentración de sílice, se contraen en gran manera y se cuartean, dando lugar a fragmentos, al secarse. - - - -

Buena parte de la tecnología de los gales de síli

5. ce implica el problema de preparar una masa de gel resistente y dura que no se contraiga o cuartece al secarse y que sea adecuada como base de catalizador. Por otra parte, se ha desarrollado una considerable técnica de producción de gels extremadamente ligeros y friables que se rompan fácilmente, formando polvos finos, para utilizar como cargas en plásticos, caucho y similares. Este tipo de xerogel no es adecuado para soportes de catalizador en lecho fijo. - - -

10. Otras formas sólidas de sílice incluyen el cuarzo cristalino, tridimita y cristobalita y, en general, estas formas no son adecuadas como soportes de catalizador debido, en parte, a que no son porosas. Sucede lo mismo con el opal, una forma amorfa de sílice. - - - - -

15. La tierra de diatomeas granular es una forma, que se da en la naturaleza, de material silíceo que a veces se utiliza como soporte de catalizador debido a que tiene una estructura porosa y a que es relativamente resistente al aplastamiento o desmenuzamiento. Sin embargo, contiene también impurezas de alúmina y hierro que pueden ser perjudiciales para muchas reacciones catalíticas. - - - - -

25. Existe una cantidad importante de literatura técnica relativa a la combinación de un tipo de tratamiento hidrotérmico de gel de sílice con su uso como soporte de catalizador. Por ejemplo, Czorny et al., Przen. Chem. 46 (4), 203-207 (1967), estudiaron el efecto de la presión de agua (un tratamiento hidrotérmico) y sugirieron el uso de estos

- gelen para estudiar la influencia de la estructura de los poros sobre las propiedades catalíticas. La publicación alemana Offen. 2.127.649 enseña la preparación de esferas de gel de sílice macroporoso por calentamiento de las mismas en vapor de agua y amoníaco acuoso durante 3 horas a 10 bars y se dice que el material resultante es útil para procesos catalíticos. La patente francesa 1.585.305 se refiere a un método de endurecer las superficies del gel de sílice sin degradar su actividad o alterar sus propiedades utilizando un tratamiento térmico en un vapor de alcohol inferior con 10% de su volumen como agua. Schlaffer et al., J. Phys. Chem. 69 (5), 1530-6 (1965), examinaron los cambios físicos que tienen lugar en los gels de sílice y de alúmina cuando se exponen al vapor de agua y a temperaturas de moderadas a altas y hallaron que el área superficial y el volumen de poros del gel de sílice eran menos estables al tratamiento prolongado con vapor que los de catalizadores cuartenables de sílice-alúmina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Otra literatura técnica se refiere al aumento de la resistencia al desmenuzamiento del gel de sílice por medio de un tratamiento con vapor o con agua véase, por ejemplo, Bodnikov et al., Zh. Prikl. Khim. 38 (10), 2157-65 (1965) y Sultanov, patente USSR 281.4317. Varios otros artículos se refieren al tratamiento con vapor de agua del gel de sílice para alterar las características de los poros. - - - - -
- 20.
- 25.

La Offen. alemana 2.237.015 se refiere a un catalizador de hidratación con ácido fosfórico soportado sobre un

vehículo de gel de sílice tratado. El material vehículo de gel de sílice se trata con vapor de agua o con una mezcla de vapor de agua y de nitrógeno a una temperatura de 200°-350°C y, preferentemente, de 250°-300°C y a una presión de 30-1500 psig (en la presente memoria se han mantenido las unidades anglosajonas para conservar la mayor identidad posible con el texto de origen; sin embargo y en cumplimiento de lo dispuesto por la Ley española, se indican, a continuación, las siguientes equivalencias aproximadas: 1 libra = 0,453 kg; 1 pie cúbico = 28,3 l; 1 psi = 0,07 kg/cm²; °F = 32 + °C. 9/5; 1 pulgada = 25,4 mm; 1 galón = 3,79 l) para obtener un material de mayor resistencia al desmenuzamiento. - - - - -

Aunque la Offen. alemana enseña que el tratamiento con vapor de agua del gel de sílice aumentará su resistencia al desmenuzamiento, es importante observar que la resistencia al desmenuzamiento del gel no es, per se, transferible al catalizador impregnado con ácido fosfórico. Por ejemplo, una muestra de xerogel de sílice virgen DI, del tipo 57 tiene una resistencia media al desmenuzamiento de 4,7 libras con un 14% igual o inferior a 2 libras, mientras que un catalizador para olefinas, de ácido fosfórico, preparado a partir de este xerogel tiene una resistencia media al desmenuzamiento muy inferior, de 2 libras, con 72% igual o inferior a 2 libras. - - - - -

Los inventores han hallado ahora que tratando con vapor de agua ciertos xerogeles de sílice puede obtenerse

un xerogel de mejor resistencia al desmenzado, que puede utilizarse como soporte para varios materiales catalíticos, y que el catalizador resultante tendrá una mejor resistencia al desmenzado y algunas otras ventajas sorprendentes e inesperadas que se describen con más detalle a continuación. - - - - -

9.

Esta invención se refiere a la preparación de un catalizador soportado en lecho fijo y, más particularmente, a la preparación de un catalizador soportado en lecho fijo en el que el soporte es un xerogel de sílice que ha sido tratado con vapor de agua bajo ciertas condiciones específicas de temperatura. Más específicamente, la presente invención se refiere a la preparación de un catalizador que comprende un material catalítico activo y un soporte preconstituido, en el que el material catalítico activo es un metal, sal, óxido, ácido, aleación, heteropolíácido o sal de heteropolíácido de un elemento de los Grupos IB, IIB, IVB, V, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos y sus mezclas, empleando como soporte un xerogel de sílice de densidad regular o intermedia que ha sido tratado con vapor a una temperatura de hasta 300°C. - - - - -

10.

15.

20.

Según las realizaciones preferidas de la presente invención, se prepara un xerogel de sílice de mejor resistencia al desmenzado por tratamiento con vapor de agua, antes de la deposición del material catalítico activo. Como se ha observado anteriormente, los xerogelos pueden producirse como masas resistentes y duras o como geles muy lige-

25.

ros y friables. Sólo los primeros son adecuados para la preparación del catalizador según esta invención. - - - - -

Según ello, el xerogel de sílice utilizado para preparar el catalizador según esta invención debe ser un xerogel de sílice de densidad regular (DR) o de densidad intermedia (DI) o extruidos de DI que se caracterizan por las siguientes propiedades: - - - - -

	Díametro Martini:	0,5-25,0 mm, preferentemente 2,0-5,0 mm
10.	Densidad en masas:	0,35-0,75 g/cc, preferentemente 0,42-0,70 g/cc
	Volumen de poros:	0,40-2,2 ml/g, preferentemente 0,44-1,15 ml/g
	Área superficial BET:	200-900 m ² /g
15.	Composición química:	SiO ₂ > 99% en peso (base en seco)
		Fe ₂ O ₃ 0,01-0,03% en peso (base en seco)
20.		Na ₂ O 0,02-0,09% en peso (base en seco)
		Al ₂ O ₃ 0,4% en peso (base en seco)
25.	Resistencia media al desmenuzamiento (seco) de 50 partículas:	> 2,0 libras

La resistencia media al desmenuzamiento del xerogel se determina con un aparato Chatillon de ensayo de la resistencia de las grasas que mide la fuerza mínima necesaria para justamente desmenuzar una partícula entre placas paralelas. - - - - -

30.

Los xerogeles de densidad intermedia tienen una densidad en masa de 0,35-0,48 g/cc, un volumen de poros de 0,80-2,2 ml/g y un área superficial BET de 200-500 m²/g; los xerogeles de densidad regular tienen una densidad en masa de 0,65-0,75 g/cc, un volumen de poros de 0,3-0,5 ml/g y un área superficial BET de 600-900 m²/g. Los xerogeles adecuados se hallan disponibles comercialmente. Los ejemplos de materiales de densidad intermedia incluyen el gel de sílice de densidad intermedia (DI) del tipo 57 fabricado por la Davison Chemical Co., División de W. R. Grace & Co., Baltimore, Maryland, y el gel de sílice DI de malla 3-12 fabricado por Eagle Chemical Co., Mobile, Alabama. Los ejemplos de los xerogeles de densidad regular (DR) incluyen el gel de densidad regular del tipo 03 fabricado por la Davison Chemical Co. - - - - -

5.

10.

15.

La partícula de xerogel de sílice se dispone en un reactor que entonces se hermetiza respecto a la atmósfera y se purga de aire con un gas inerte, tal como nitrógeno o similar. El xerogel se expone al vapor de agua cuando se calienta bajo presión hasta que se alcanza la temperatura de tratamiento tanto en la zona de entrada como de salida del reactor. El calentamiento puede lograrse calentando el reactor o haciendo pasar un gas inerte caliente en circulación, saturado opcionalmente con vapor de agua a través del reactor. Sin embargo, es importante que no se halle presente agua líquida. - - - - -

20.

25.

Una vez se han alcanzado las adecuadas condicio-

- nes de temperatura y de presión, el gel se vaporiza durante un período de tiempo que puede oscilar entre 4 y 16 horas. El vapor de agua puede utilizarse como a tal u opcionalmente puede diluirse con un gas inerte, tal como nitrógeno o etileno. La presión total empleada será del orden de 40
5. psi a 1500 psi y el vapor de agua contribuirá con una presión parcial del orden de 40-225 psi. La temperatura de tratamiento es de por lo menos 149°C y debe evitarse el permitir que la temperatura alcance un nivel superior a 300°C.
10. Cuando el xerogel se calienta a la temperatura de tratamiento desde la temperatura ambiente, el vapor de encima del xerogel debe preferentemente saturarse con agua hasta por lo menos 149°C. Después de ello, el xerogel se deja enfriar a temperatura ambiente o se acelera el enfriamiento por circulación de un gas frío, inerte y seco, tal como nitrógeno,
15. a través del gel. El etileno es también satisfactorio como gas de enfriamiento. Después de haber enfriado el gel, el reactor se despresuriza a la presión atmosférica o inferior.

- Alternativamente, el xerogel de sílice puede cargarse en un reactor de presión que entonces se presuriza con un gas inerte. El xerogel se calienta entonces mientras que el agua, en estado de vapor, sólo se deja mezclar con el gas inerte que rodea al gel. El gas inerte se mantiene saturado con vapor de agua. Ello puede lograrse, por ejemplo, cargando inicialmente agua líquida en el reactor al
20. tiempo que se la mantiene separada y fuera del contacto con el xerogel. Entonces el reactor se cierra, se presuriza y se calienta externamente. En este caso, se calienta también
- 25.

el agua líquida y se hace vaporizar, saturando la camisa de gas con vapor de agua a todas las temperaturas. La cantidad de agua puede limitarse de modo que se vaporice totalmente a la temperatura de tratamiento. Al final del tratamiento, el reactor se despresuriza a la temperatura de tratamiento y se barre con gas frío, húmedo e inerte para enfriarlo a temperatura ambiente sin deshidratación del xerogel ni dejar que se produzca condensación de agua líquida sobre el gel. - - - - -

5.

10. El xerogel resultante está caracterizado por: -

Diámetro Martini: 0,5-25,0 mm, preferentemente 2,0-5,0 mm

Densidad en masa: 0,35-0,75 g/cc, preferentemente 0,42-0,70 g/cc

15.

Volumen de poros: 0,40-2,2 ml/g, preferentemente 0,44-1,15 ml/g

Área superficial BET: 20-800 m²/g

Resistencia media al desgaste (seco) de 50 partículas: > 4 libras

20.

Mecánicamente estable a disoluciones acuosas y a vapor de agua a 350°C. - - - - -

Después del tratamiento con vapor, el xerogel se impregna con el material catalítico activo. El xerogel es adecuado para soportar todo un espectro de catalizadores sólidos que comprende especialmente los elementos de los Grupos IB, IIB, IVB, V, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos que aparece en las páginas 60-61 del manual

25.

de Lange de Química (10ª ed. revisada) y más especialmente los siguientes elementos, sus sales, sus óxidos, sus ácidos, sus aleaciones, sus heteropoliácidos o sales o cualesquiera mezclas de los mismos: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ti, 5. Bi, Sb, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ni, P, As, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Rh, Pd y Pt, con la impregnación adicional optativa del soporte con disolución de ácido fosfórico ó I_2 . - - - - -

Estos catalizadores son útiles en un gran número de reacciones, industrialmente importantes, favorecidas catalíticamente por lecho fijo, lecho en vapor o lecho mixto gas-líquido de percolación, que incluyen, por ejemplo, (1) 10. la oxidación de etileno a ácido acético, (2) la oxidación de etileno en presencia de ácido acético a acetato de vinilo, (3) la oxidación de propileno en presencia de agua a 15. ácido acrílico, (4) la oxidación de xilenos a los correspondientes ácidos aromáticos, por ejemplo ácidos ftálico, isoftálico o tereftálico, (5) la oxidación con amoniaco de propeno a acrilonitrilo, (6) la deshidrogenación oxidante 20. de n-butileno, (7) la aminación reductora de nitrilos, (8) la oxidación de gases de escape de motores de combustión interna, (9) la hidrogenación de compuestos no saturados, (10) la polimerización de olefinas, (11) la oxidación de hidrocarburos parafínicos, (12) la oxidación de SO_2 a SO_3 , (13) 25. la hidrogenación de fenol a ciclohexanol, (14) la oxosíntesis, (15) la hidrogenación de compuestos nitroso y (16) la oxidación de etanol en ácido acético. - - - - -

- La presente invención da así la posibilidad de utilizar gránulos de xerogel de sílice de densidad regular o intermedia o extrusiones de los mismos como soportes para composiciones catalíticas, hasta ahora no realizables, de oxidación heterogénea en lecho fijo que requieren el uso de un medio acuoso y/o alcalino en su preparación. A título de ejemplo, se preparan catalizadores de oxidación, muy activos, por impregnación de un soporte con una disolución acuosa de cloropalsdita sódica (Na_2PdCl_4) y ácido clorhídrico (HCl), concentración de esta mezcla en un soporte por calentamiento hasta que los gránulos fluyen libremente (en seco) e inmersión, entonces, de los gránulos en una disolución alcalina de formaldehído para reducir las sales a los metales, Pd y Au. Entonces se escurren los gránulos y se lavan con agua que contiene trazas de ácido acético para eliminar el ión cloruro que esponea las reacciones de oxidación y para eliminar también el cloruro sódico, el hidróxido sódico y otras impurezas. La preparación resultante, cuando se impregna con H_2 acuoso, es catalíticamente activa en la oxidación de etileno a ácido acético. Sin embargo, un xerogel no tratado con vapor de agua, de densidad regular, se desintegra en presencia de disoluciones acuosas y por lo tanto ni puede impregnarse ni puede lavarse con disoluciones acuosas. Además, se hace gelatinoso en presencia de disoluciones alcalinas. - - - - -
5.
10.
15.
20.
25.

La presencia de álcali ha demostrado ser muy beneficiosa en la reducción de la sal de paladio con varios agentes reductores posibles, tales como borohidruro sódico, hidrógeno

no, hidracina, hidroxilamina, CO_2 , NH_3 o alcoholes. Sin embargo, las disoluciones alcalinas provocan la decrepitación de los geles no vaporizados de densidad intermedia y hacen que se vuelvan gelatinosos y completamente inadecuados como soportes de catalizador en lecho fijo. Las extrusiones preparadas a partir de geles de sílice en polvo, de densidad intermedia, son también muy debilitadas cuando se exponen a disoluciones alcalinas. - - - - -

El pretratamiento de los gránulos y extrusiones de densidad regular o de densidad intermedia con vapor de agua a elevadas temperaturas y presiones hace que se conviertan en mecánicamente estables a las disoluciones acuosas y a las disoluciones alcalinas y adecuados, así, para soportes en la preparación de los mencionados catalizadores. Se obtienen así catalizadores sobre soportes de gel de sílice que están caracterizados por altos volúmenes específicos de poros, tales como los xerogeles de sílice de densidad intermedia, o altas áreas superficiales específicas, tales como los xerogeles de sílice de densidad regular. Respecto al tratamiento con vapor se obtiene la ventaja de una adecuada resistencia al desmenuzamiento de los catalizadores acabados. -

Pueden utilizarse varios métodos para la deposición, según el catalizador acabado deseado. En un método adecuado para la deposición de metales, mezclas de metales y aleaciones de metales, tales como metales nobles, óxidos y sales de metales o mezclas de óxidos o metales con óxidos, se disuelven un precursor soluble o un precursor mixto de

- los materiales catalíticos en un disolvente volátil apropiado y el xerogel de sílice tratado con vapor de agua se impregna con la disolución resultante, se escurre y entonces se evapora el disolvente hasta que el gel está en un estado próximo a la sequedad. Los precursores son entonces convertidos en el material catalítico final por medio de los siguientes tratamientos, ya sea solos o en combinación: secado, reducción, hidrogenación, oxidación, tratamiento con alcalies o ácidos o descomposición térmica. Entonces, si se requiere, puede lavarse el gel con un disolvente adecuado, para eliminar los iones indeseables o el material soluble extraño indeseable y secarse entonces bajo condiciones relativamente suaves. El gel puede también impregnarse entonces, si es necesario o deseable, con ácido fosfórico o con otro líquido catalítico y secarse para producir el catalizador final. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

En algunos casos, puede ser ventajoso pretratar el xerogel, tratado con vapor de agua, con una disolución alcalina o ácida antes de la deposición del catalizador. --

- 20.
- Según otro método, pueden rociarse disoluciones de los materiales catalíticos o de sus precursores en las partículas de gel de sílice tratadas con vapor de agua cuando se someten a tambor y se secan en un reactor o recipiente rotativo. - - - - -

- 25.
- El proceso de tratamiento con vapor, el proceso de impregnación con catalizador y la reacción catalítica

pueden realizarse en el mismo reactor o en reactores separados, según se desee. - - - - -

5. Las micrografías electrónicas de gel de sílice de muestran que la estructura física puede describirse como un agregado coherente de partículas elementales de forma toscamente esférica que tienen un diámetro del orden de 100 Å. La partícula elemental es una red irregular tridimensional de tetraedros de SiO_4 , estando unido cada átomo de sílice a cuatro oxígenos y estando unido cada oxígeno a dos sílices. En ciertos puntos, las partículas elementales pueden estar unidas conjuntamente por puentes Si-O-Si. La superficie de las partículas está cubierta con grupos hidroxilo que son los responsables de la naturaleza hidrófila del gel de sílice normal. - - - - -

15. El proceso de tratamiento con vapor implica un transporte en fase vapor de materia que origina el crecimiento de grandes partículas elementales a expensas de las pequeñas y que origina el aumento de los poros y el descenso del área superficial. El transporte de material sólido durante el tratamiento con vapor origina la formación de nervios entre las partículas por deposición del material en las zonas de contacto. Sin duda alguna, esto contribuye a la mejor resistencia del gel al desmenuzamiento. El transporte de material desde una pequeña partícula elemental a una mayor es de carácter molecular. El esqueleto del gel de sílice no es afectado durante este proceso y, por ello, no cambia el volumen de poros. - - - - -

El cambio origina también la mayor resistencia al desmenuzamiento del gránulo seco de xerogel y del gránulo de xerogel impregnado con el catalizador activo. - - - - -

5. Se observará que la exposición anterior se refiere a la teoría que sustenta la invención. Se ha indicado para facilitar la comprensión de la naturaleza de esta invención pero el solicitante no desea quedar limitado por la misma.--

10. Con respecto a los gránulos de xerogel, el efecto del tratamiento con vapor de agua de la presente invención sobre el reforzamiento mecánico del xerogel de densidad regular es incluso más notorio que por lo que respecta al xerogel de densidad intermedia. Los xerogeles de densidad intermedia se hacen gelatinosos pero no se desmenuzan ni se desintegran con la inmersión en disolución acuosa o en disoluciones alcalinas, mientras que los gránulos de xerogel de sílice no vaporizados y de densidad regular se desmenuzan o desintegran. - - - - -

20. Los siguientes Ejemplos se dan para ilustrar mejor la invención pero no están destinados a limitarla. A menos que se especifique de otra forma, todas las partes y porcentajes lo son en peso y todas las temperaturas lo son en grados centígrados. - - - - -

EJEMPLO 1

Una muestra de gránulos de xerogel de sílice de

densidad intermedia, que tenían partículas retenidas en tamiz de malla 6 (serie de tamiz normal U.S.) y fabricado por la Davison Chemical Co., que tenía las siguientes propiedades: - - - - -

5.	Tipo	Gel BI 57
	Resistencia media al desmenuzamiento (libras)	2,5
	Volumen de poros (cc/g)	1,04
	Area superficial (m ² /g)	350
10.	Diámetro medio de poros (Å)	120
	Total de volátiles (% en peso - aprox., 955°C)	4,5
	Densidad en masa (Libras/pie ³)	27
15.	SiO ₂ (% en peso - en seco)	99,5
	Fe (% en peso - en seco)	0,02
	Na ₂ O (% en peso - en seco)	0,09

20. se dispuso en un recipiente de vidrio que se introdujo entonces en un autoclave de acero inoxidable de 250 ml. Se dispusieron en el fondo del autoclave, pero fuera del recipiente, 9 ml de agua líquida. Entonces el autoclave se cerró y se calentó externamente con electricidad, mediante una camisa calefactora, a 270°C y se mantuvo a esta temperatura bajo la presión autógena de vapor desarrollada durante 25. 64 horas. Entonces el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se abrió y se sacó el gel tratado con vapor de agua. La resistencia media al desmenuzamiento había aumentado hasta 6,5 libras. - - - - -

5. El xerogel tratado se recubrió con paladio y oro metálicos para dar aproximadamente 1% de Pd y aproximadamente 0,5% de Au por impregnación del xerogel con una disolución de una sal de paladio y ácido clorofórico, a lo que siguió la reducción a metales con una disolución acuosa alcalina de formaldehído. - - - - -

10. Se colocaron 5 g del catalizador así preparado en un brazo de un tubo de vidrio de una longitud de 6 pulgadas por 1/2 pulgadas de diámetro interior y se dispuso un tarugo de lana de vidrio en el fondo. El tubo se sumergió en un baño de aceite a 140°C y se sometió a una circulación de oxígeno que contenía 15% de etileno y saturada con ácido acético glacial a 75°C (por burbujeo del gas a través del ácido acético glacial) utilizando un caudal de 2 litros por hora y una presión de 10 psig. El gas de salida se hizo pasar a través de una trampa fría a unos -70°C para condensar el líquido. - - - - -

15. El análisis demostró que el caudal de producción del acetato de vinilo respecto a los 5 g de catalizador durante los primeros 5 días era de 7,3, 7,5, 7,6, 7,5 y 7,3 mol/h, respectivamente. - - - - -

EJEMPLO 2 (Comparación)

20. Se realizó un intento de repetición de la preparación del catalizador del Ejemplo 1 por depósito de los metales sobre el mismo gel de sílice sin tratamiento de vapor. - - - - -

rización con agua. El gel se desintegró formando una masa blanda, plástica y gelatinosa después de entrar en contacto con la disolución acuosa alcalina que contenía formaldehído. - - - - -

5.

EJEMPLO 3

150 ml de extrusiones cilíndricas de partículas finas de xerogel DE del tipo 97, que median 1/8 pulgadas de diámetro y de 1/8 pulgadas a unas 3/4 pulgadas de largo (SMA 7-3741; Davison Chemical Co.) con un área superficial de 300 m²/g. se colocaron en un recipiente de vidrio que se introdujo entonces en un autoclave de acero inoxidable de 250 ml. Se dispusieron 10 ml de agua líquida en el autoclave, fuera del recipiente. El autoclave se cerró y se calentó eléctricamente a 280°C durante 16 horas bajo la presión autógena de vapor de agua desarrollada, después de lo cual el autoclave se enfrió y se abrió. Las extrusiones vaporizadas se recubrieron entonces con paladio y oro como se ha descrito en el Ejemplo 1. El catalizador resultante se empleó para oxidar etileno en presencia de ácido acético y oxígeno en acetato de vinilo por el proceso descrito en el Ejemplo 1. El caudal de producción de 5 g del catalizador para los primeros 5 días fue de 8,25, 8,46, 8,45, 8,49 y 8,24 mmol/h de acetato de vinilo, respectivamente. - - - -

10.

15.

20.

EJEMPLO 4 (Comparación)

25.

Se realizó un intento de repetir la preparación

del catalizador del Ejemplo 3 utilizando las mismas extrusiones de xerogel sin el tratamiento con vapor de agua. Se originó una masa gelatinosa cuando se utilizó el reactivo reductor alcalino y el material era inadecuado para el uso catalítico en lecho fijo. - - - - -

EJEMPLO 3

El catalizador preparado en el Ejemplo 1 se convirtió en un catalizador para la oxidación de etileno en ácido acético por impregnación del mismo con una disolución de ácido fosfórico preparada a partir de 4,16 partes de H_3PO_4 al 85% y 13,6 partes de agua desionizada, a lo que siguió el secado hasta que los gránulos caían libremente cuando el catalizador se trataba en un plato abierto de vidrio, que giraba lentamente, bajo una circulación de aire caliente generada por una pistola térmica. El catalizador impregnado con H_3PO_4 se colocó en un reactor a través del cual se hacía pasar una mezcla gaseosa de etileno, oxígeno y vapor de agua a una relación volumétrica de 5:1:4, respectivamente, a 150°C y 50 psi y a una velocidad espacial horaria de vapor de 298 volúmenes de gas reactivo por 1 volumen de catalizador. El etileno y el oxígeno se convirtieron catalíticamente en ácido acético y acetaldehído; el 75% del oxígeno se convirtió en ácido acético con una selectividad al 56%, en acetaldehído con una selectividad del 6% y en CO_2 con una selectividad de unos 23%; cada una de las selectividades se basa en el etileno total reaccionado. - - - - -

EJEMPLO 6

Una muestra de gránulos de xerogel de densidad regular (gel DR del tipo O3 - Davison Chemical Co.), retenidos en un tamiz de malla 8 y que tenía las siguientes propiedades: - - - - -

5.	Resistencia media al desmenuzamiento	8,2 libras
	Area superficial BET (m ² /g)	800
	Volumen de poros (cc/g)	0,45
	Diámetro medio de poros (Å)	22
10.	Volátiles totales (% en peso - aprox., 955°)	6,0
	Densidad en masa (g/cc)	0,69
	Composición (% en peso - en seco)	
	SiO ₂	99,7
15.	Fe	0,03
	Na ₂ O	0,02

se colocó en un recipiente de vidrio que entonces se introdujo en un autoclave de acero inoxidable de 250 ml. Se colocaron 10 ml de agua líquida en el fondo del autoclave pero fuera del recipiente. El autoclave se cerró y se calentó externamente por electricidad a 270°C, manteniéndose a esta temperatura bajo la presión autógena de vapor de agua de saturación durante 16 horas. El autoclave se enfrió entonces a temperatura ambiente, se abrió y se trató con vapor el xerogel sacado. La resistencia media al desmenuzamiento había aumentado hasta 12,6 libras. - - - - -

20.

25.

El xerogel DE tratado con vapor de agua se recubrió entonces con Pd y Au como se ha descrito en el Ejemplo 1. - - - - -

EJEMPLO 7 (Comparación)

5. Se realizó un intento de repetir la preparación del catalizador del Ejemplo 5 utilizando los mismos granulos de xerogel de densidad regular pero sin el tratamiento con vapor de agua. El intento no tuvo éxito debido a que el gel se desintegró cuando se sumergió en la disolución de recubrimiento y entonces se convirtió en una masa blanda y gelatinosa cuando se puso en contacto con la disolución alcalina acuosa que contenía formaldehído. - - - - -

10.

EJEMPLO 8

15. Se colocaron 60,72 g de xerogel de sílice DE extruido de un diámetro de 1/8 pulgadas y de una longitud de unas 3/4 pulgadas, que tenía un área superficial específica de 300 m²/g y un volumen de poros de 0,45 cc/g (SER 7-3741; Davison Chemical Co.) en un recipiente de vidrio que se colocó entonces en un autoclave de acero inoxidable Magna-Dash de 250 ml. Se colocaron 10 ml de agua líquida en el autoclave, fuera del recipiente, y se cerró el autoclave. Entonces el reactor se calentó a 280°C y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena de vapor de agua desarrollada durante 17 horas, después de lo cual el autoclave se enfrió a temperatura ambiente, se eliminó el extruido y se secó al

20.

25.

vacío a 100°C durante 2,5 horas. El peso final del extruido de xerogel fue de 58,21 g. - - - - -

5. Se preparó un catalizador que contenía 1% de Pd y 0,5% de Au, utilizando una disolución acuosa alcalina de formaldehído para reducir el paladio y el oro a metales. Se trataron 30 ml del catalizador con 20 ml de una disolución preparada diluyendo 2,57 g de H_3PO_4 al 85% a 20 ml y entonces se secaron en un plato giratorio de vidrio bajo una corriente de aire caliente para producir el catalizador final.

10. Los 30 ml del catalizador final se colocaron en un reactor y se utilizaron para oxidar catalíticamente propileno en ácido acrílico a 195°C y a presión atmosférica, utilizando un gas mixto formado por propileno a un caudal de 10 cc/min, aire a un caudal de 178 cc/min y vapor de agua a un caudal de 160 cc/min, lográndose el último por paso de la mezcla de aire y propileno a través de agua a 80°C. Después de una operación de 28 horas, se produjo ácido acrílico por un caudal de 24,8 mmol/litro de catalizador/hora. - - - - -

20. EJEMPLO 9 (Comparación)

25. Se intentó preparar el catalizador del Ejemplo 8 a partir del mismo extruido de xerogel de sílice sin tratamiento con vapor de agua. El intento no tuvo éxito debido a que el tratamiento con el agente reductor de formaldehído acuoso alcalino hizo que el extruido se convirtiera en una

masa blanda y gelatinosa que no era adecuada como catalizador de lecho fijo. - - - - -

EJEMPLO 10

Una muestra de gránulos de gel de sílice en xerogel de densidad regular (gel NR del tipo 03 - Davison Chemical Co.) que quedaba retenido en un tamis de 8 mallas y que tenía las siguientes propiedades: - - - - -

	Resistencia media al desmenuzamiento (libras)	8,2
10.	Volumen de poros (cc/g)	0,45
	Area superficial (m ² /g)	800
	Diámetro medio de poros (Å)	22
	Volátiles totales (% en peso - aprox., 955°C)	6,0
15.	Densidad en masa (libras/pie ³)	43
	SiO ₂ (% en peso - en seco)	99,7
	Fe (% en peso - en seco)	0,03
	Na ₂ O (% en peso - en seco)	0,03

20. se colocó en un recipiente de vidrio que se introdujo entonces en un autoclave de acero inoxidable de 250 ml. Se colocaron 10 ml de agua líquida en el fondo del autoclave, pero fuera del recipiente. El autoclave se cerró y se calentó externamente por electricidad a 270°C y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena del vapor, desarrollada durante 16 horas. El autoclave se enfrió entonces a temperatura ambiente, se abrió y se sacó el xerogel tratado con va-
- 25.

por. La resistencia media al desmenuzado había aumentado a 12,6 libras. - - - - -

El xerogal de densidad regular tratado con vapor de agua se recubrió entonces con Pl. - - - - -

5. El catalizador se utilizó en la hidrogenación catalítica en lecho de percolación continua en fase mixta líquido-gas de N-nitrosodimetilamina (NNDMA) en dimetilhidracina asimétrica (UDMH) como sigue: - - - - -

10. Se cargan 200 ml (140,5) del catalizador en un reactor de acero inoxidable encamisado que entonces se cierra. Se hace circular aceite a 26°C a través de la camisa para mantener el lecho a dicha temperatura. El reactor se barre con nitrógeno, luego con hidrógeno y luego se presuriza a 60 psig con hidrógeno. - - - - -

15. La carga que entra en el reactor por encima del lecho está compuesta por hidrógeno gaseoso y por una disolución anaerobia de 20% de N-nitrosodimetilamina en agua libre de oxígeno. Esta última se carga en el reactor a un caudal de unos 60 galones/pie³ de catalizador/hora. - - - - -

20. La presión se mantiene a 60 psi por medio de hidrógeno a mayor presión que se introduce a través de una válvula mandada por un transmisor de presión situado en un paso de la parte superior del reactor por encima del lecho y un controlador asociado. Se carga o alimenta así al caudal con que se consume. - - - - -

25. - - - - -

Se saca producto líquido a través de una válvula situada por debajo del lecho y mandada por una célula de diferencias de presiones y un controlador correspondiente de modo que se mantenga el nivel de líquido inferior al lecho de catalizador. - - - - -

5.

Bajo condiciones de funcionamiento de régimen, se hidrogena una proporción substancial de la *N*-nitrosodimetilamina en dimetilhidracina asimétrica. - - - - -

EJEMPLO 11

10. Un reactor de acero inoxidable encamisado y montado verticalmente se carga con 200 ml (140,5 g) de un catalizador preparado a partir de gránulos de gel de sílice de regular de densidad regular como en el Ejemplo 10, se cierra y entonces se hace circular aceite caliente a través de la camisa para calentar el lecho de catalizador a 125°C y mantenerlo a esta temperatura. - - - - -

15.

Una mezcla gaseosa precalentada (125°C) y presurizada, compuesta por 64,1 partes en peso de nitrógeno, 19,1 partes en peso de oxígeno y 16,4 partes en peso de etanol se bombea continuamente a la parte superior del reactor desde donde atraviesa el lecho de catalizador a una presión de 75 psig y durante esta operación el etanol se oxida continuamente y catalíticamente a la fase vapor en ácido acético, acetaldehído y CO₂. La mezcla de gases reaccionados sale del fondo del reactor a través de una válvula en donde la presión desciende a la atmosférica. Esta válvula está man-

20.

25.

5. dada por un transisor de presión (conectado con un conducto de la parte superior del reactor por encima del lecho) junto con un controlador para mantener la presión de reacción a 75 psi. Se condensan ácido acético y acetaldehído en estado líquido por refrigeración de la corriente de gas de salida a 0°C en un condensador. - - - - -

10. Los caudales de carga en mmol/h de nitrógeno, oxígeno y etanol son de 591, 157 y 92, respectivamente, y los caudales de producto en mmol/h de ácido acético, acetaldehído y CO₂ son de 71, 2,7 y 36,5, respectivamente. - - - - -

REIVINDICACIONES

Se declara de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

15. 1.- Procedimiento para preparar un catalizador, que comprende un material catalítico activo y un soporte silíceo, siendo el material catalítico activo un metal, sal, óxido, ácido, aleación, heteropolifido o sal de heteropolifido de un elemento de los Grupos IB, IIB, IVB, V, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos y mezclas de los mismos, caracterizado por tratar con vapor de agua un xerogel de sílice de densidad intermedia o regular a una temperatura de hasta 300°C y depositar el material ca

20.

talítico activo sobre el xerogel resultante tratado con vapor. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material catalítico activo que se deposita es un precursor de catalizador activo que, después de impregnación del xerogel, se convierte en el catalizador activo. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho xerogel es en forma de gránulos. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el xerogel es en forma de extruidos. -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la impregnación del precursor se efectúa a partir de una disolución acuosa o alcalina de dicho precursor. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho precursor se convierte en el catalizador activo en un medio alcalino. -

20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho xerogel se trata con vapor de agua a una temperatura de 149°C a 300°C. -

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

dicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho material catalítico activo es paladio. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho material catalítico activo contiene además H_3PO_4 . - - - - -

10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho xerogel de sílice de densidad intermedia o regular a tratar con vapor de agua tiene un diámetro Martin de 0,5-25,0 mm, una densidad en masa de 0,35-0,75 g/cc, un volumen de poros de 0,4-2,2 ml/g, un área superficial BET del orden de 200-900 m²/g y una resistencia media al desmenuzamiento que no es inferior a 2,0 libras (aprox., 0,9 kg), y tiene la siguiente composición química por lo que se refiere a porcentaje de peso en seco: SiO_2 superior a 99%, Fe_2O_3 0,01-0,03%, K_2O 0,02-0,09% y Al_2O_3 inferior a 0,4%. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el diámetro Martin es de 2,0-5,0 mm, la densidad en masa es de 0,42-0,70 g/cc y el volumen de poros es de 0,44-1,15 ml/g. - - - - -

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho xerogel es un xerogel de densidad intermedia que tiene una densidad en masa de 0,35-0,48 g/cc, un volumen de poros de 0,80-2,2 ml/g y un área superficial BET de 200-500 m²/g. - - - - -

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, es caracterizado porque dicho xerogel es un xerogel de densidad regular que tiene una densidad en masa de 0,55-0,75 g/cc, un volumen de poros de 0,3-0,5 ml/g y un área superficial BET de 600-900 m²/g. - - - - -

10. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho xerogel tratado con vapor de agua tiene un diámetro Martín de 0,5-25,0 μ m, una densidad en masa de 0,35-0,75 g/cc, un volumen de poros de 0,4-2,2 ml/g, un área superficial BET del orden de 20-800 m²/g y una resistencia media al desmenuado de 50 partículas no inferior a 4,0 libras (aprox., 1,8 kg) y tiene la siguiente composición química por lo que se refiere a porcentaje de peso en seco: SiO₂ superior a 99%, Fe₂O₃ 0,01-0,03%, Na₂O 0,02-0,09% y Al₂O₃ inferior a 0,4%. - - -

15.

15.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 10 MAR. 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL

